



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Übersetzung der
europäischen Patentschrift**

⑧⑦ **EP 0 692 494 B 1**

⑩ **DE 695 04 151 T 2**

⑤ Int. Cl.⁶:
C 08 F 2/30

②① Deutsches Aktenzeichen: 695 04 151.7
⑧⑥ Europäisches Aktenzeichen: 95 104 734.9
⑧⑧ Europäischer Anmeldetag: 30. 3. 95
⑧⑦ Erstveröffentlichung durch das EPA: 17. 1. 96
⑧⑦ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 19. 8. 98
④⑦ Veröffentlichungstag im Patentblatt: 29. 4. 99

DE 695 04 151 T 2

③⑩ Unionspriorität:
161860/94 14. 07. 94 JP
⑦③ Patentinhaber:
Kuraray Co., Ltd., Kurashiki, Okayama, JP
⑦④ Vertreter:
Vossius & Partner GbR, 81675 München
⑧④ Benannte Vertragstaaten:
BE, DE, FR, GB, IT, SE

⑦② Erfinder:
Nakamae, Masato, Kurashiki-city, Okayama, JP;
Fujiwara, Naoki, Kurashiki-city, Okayama, JP;
Terada, Kazutoshi, Kita-ku, Osaka-city, Osaka, JP;
Miyake, Daisuke, Kita-ku, Osaka-city, Osaka, JP;
Yuki, Ken, Kurashiki-city, Okayama, JP; Sato,
Toshiaki, Kurashiki-city, Okayama, JP; Maruyama,
Hitoshi, Kurashiki-city, Okayama, JP

⑤④ **Wässrige Emulsion**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

DE 695 04 151 T 2

EP-B-0 692 494
(95 10 4734.9)
KURARAY CO., LTD.
U. Z.: K 410 EP

Wässrige Emulsion

Die vorliegende Erfindung betrifft eine wässrige Emulsion, und insbesondere eine wässrige Emulsion, die hinsichtlich der Eigenschaften beim Hochgeschwindigkeits-Auftragen, wasserbeständigen Hafteigenschaften und Niedertemperaturbeständigkeit ausgezeichnet ist.

Polyvinylalkohol (nachstehend als PVA bezeichnet) wurde bislang üblicherweise als Schutzkolloid für die Emulsionspolymerisation von ethylenisch ungesättigten Monomeren, insbesondere von Vinylestern, wie Vinylacetat, verwendet. Wässrige Emulsionen, die als Dispersoid Polyvinylester, der bei der Emulsionspolymerisation mittels PVA als Schutzkolloid erhalten wird, enthalten, weisen einen sehr großen Anwendungsbereich als Klebstoff für Papier, Holz und Kunststoffe; als Bindemittel für imprägniertes Papier, Vliesprodukte; und für viele weitere Anwendungen, wie Mörtelzusatzstoffe, Mörtelzwischenichtenbindemittel und Farben sowie bei der Papier- und Faserverarbeitung auf.

PVAe, die als Dispergiermittel für die Emulsionspolymerisation verwendet werden, werden in einen „vollständig hydrolysierten PVA“ mit einem Hydrolysegrad von ungefähr 98 Mol% und einen „teilweise hydrolysierten PVA“ mit einem Hydrolysegrad von ungefähr 88 Mol% eingeteilt. Emulsionen, die bei der Emulsionspolymerisation unter Verwendung des vollständig hydrolysierten PVA als Dispergiermittel erhalten werden, weisen eine verhältnismäßig hohe Wasserbeständigkeit und hohes Fließvermögen (Eigenschaft beim Hochgeschwindigkeits-Auftragen) auf. Wässrige Emulsionen dieses Typs sind jedoch darin mangelhaft, daß ihre Viskosität drastisch zunimmt, wenn sie bei niedrigen Temperaturen stehen gelassen werden, und daß sie leicht gelieren. Andererseits sind Emulsionen, die bei der Emulsionspolymerisation unter Verwendung des teilweise hydrolysierten PVA als Dispergiermittel erhalten werden, hinsichtlich der Viskositätszunahme, die auftreten kann, wenn sie bei niedriger Temperatur stehen gelassen werden, oder hinsichtlich der Geliertendenz verbessert, sie sind jedoch unterlegen in der Wasserbeständigkeit, wenn sie als Beschichtungsmittel verwendet werden, und im Fließvermögen (einschließlich Viskositätsschwankungen auf Grund von Veränderungen bei der Auftraggeschwindigkeit und Verspritzen der Flüssigkeit bei höherer Auftraggeschwindigkeit).

Um die Probleme aus dem Weg zu räumen, die nach dem Stand der Technik angetroffen werden, wurde die kombinierte Anwendung von PVAen mit unterschiedlichen Hydrolysegraden oder die Anwendung eines PVA, dessen Hydrolysegrad zwischen vollständig hydrolysiert und teilweise hydrolysiert liegt, vorgeschlagen. Jedoch gibt es keinen PVA, der die verschiede-

nen Erfordernisse, wie Wasserbeständigkeit als Beschichtungsmaterial, Eigenschaft beim Hochgeschwindigkeits-Auftragen, weniger temperaturabhängige Emulsionsviskosität und Niedertemperaturstabilität, alle auf einmal erfüllt. Die Zugabe von Harnstoffharz und verschiedenen Vernetzungsmitteln zu Emulsionen, die durch Emulsionspolymerisation unter Verwendung von teilweise hydrolysiertem PVA als Dispergiermittel erhalten wurden, ist vorgeschlagen worden, um die Wasserbeständigkeit der entstandenen Beschichtung zu verbessern. Dies verbessert die Wasserbeständigkeit der Beschichtung zu einem gewissen Ausmaß, bringt jedoch das Problem der schlechten Verarbeitungseffektivität auf Grund erhöhter Viskosität mit sich. Es ist auch bekannt, ein Dispergiermittel aus modifiziertem PVA zu verwenden, der 1 bis 10 Mol% einer α -Olefineinheit mit einer Kohlenstoff- atomanzahl von 4 oder weniger enthält, um die Wasserbeständigkeit der Beschichtung und die weniger temperaturabhängige Emulsionsviskosität zu verbessern. Jedoch ist eine wässrige Emulsion, die sowohl in Wasserbeständigkeit wie in Fließvermögen (Eigenschaft beim Hochgeschwindigkeits-Auftragen) ausgezeichnet ist, nie bereitgestellt worden (Offengelegte JPA Nr. 80 709, 1994 (JP-A-6-80 709)).

Es ist deshalb eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine wässrige Emulsion mit ausgezeichnetem Fließvermögen (Eigenschaft beim Hochgeschwindigkeits-Auftragen), wasserbeständigen Hafteigenschaften und Niedertemperaturstabilität bereitzustellen, wobei die vorteilhaften Eigenschaften einer wässrigen Emulsion, die PVA als Schutzkolloid enthält, wie hohe Viskosität, ausgezeichnete mechanische Stabilität, ausgezeichnete Verarbeitungseffektivität und hohe anfängliche Haftfestigkeit, beibehalten werden.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, einen Klebstoff mit besonders guter Wasserbeständigkeit bereitzustellen. Noch eine weitere Aufgabe ist es, ein Dispergiermittel für Emulsionspolymerisation für die Herstellung der wässrigen Emulsion mit ausgezeichneten physikalischen Eigenschaften bereitzustellen.

Diese Aufgabe wurde gelöst durch eine wässrige Emulsion, wie sie in Anspruch 1 definiert ist, umfassend ein Dispergiermittel aus einem modifizierten PVA mit einem Ethyleneinheitengehalt von 2 bis 9 Mol% und einem Hydrolysegrad von wenigstens 95 Mol%, ein Dispersoid eines Polymers aus einem ethylenisch ungesättigten Monomer und ein $(\eta_{2\text{Upm}}/\eta_{20\text{Upm}})$ -Verhältnis der Brookfield-Viskosität bei 30 °C und 2 Upm ($\eta_{2\text{Upm}}$) zur Brookfield-Viskosität bei 30 °C und 20 Upm ($\eta_{20\text{Upm}}$) von 1 bis 1,8, wobei die letztere Viskosität ($\eta_{20\text{Upm}}$) auf 5000 bis 10000 mPa·s (Millipascal·Sekunde) eingestellt wird; einen Klebstoff, umfassend die wässrige Emulsion; und ein Dispergiermittel für die Emulsionspolymerisation eines ethylenisch ungesättigten Monomers, umfassend einen modifizierten PVA mit einem Ethyleneinheitengehalt von 2 bis 9 Mol% und einem Hydrolysegrad von wenigstens 95 Mol%.

Der in der vorliegenden Erfindung als Dispergiermittel zu verwendende modifizierte PVA weist einen Ethyleneinheitengehalt von 2 bis 9 Mol% (vorzugsweise 3 bis 8 Mol%) und einen Hydrolysegrad von wenigstens 95 Mol% (vorzugsweise 95 bis 99,5 Mol%, und noch stärker bevorzugt 96 bis 99,5 Mol%) auf. Falls der Ethyleneinheitengehalt weniger als 2 Mol% beträgt, nimmt die Wasserbeständigkeit und Niedertemperaturstabilität der Beschichtung ab, während wenn der Ethyleneinheitengehalt auf mehr als 9 Mol% eingestellt wird, die Wasserlöslichkeit abnimmt und der entstandenen wässrigen Emulsion die Stabilität fehlt. Falls der Hydrolysegrad weniger als 95 Mol% beträgt, nehmen Fließvermögen und Wasserbeständigkeit der Beschichtung ab, während wenn der Hydrolysegrad mehr als 99,5 Mol% beträgt, die Emulsionspolymerisation schwierig wird und die entstandene wässrige Emulsion schlechte Niedertemperaturstabilität hat. Das Viskositätsmittel des Polymerisationsgrads (nachstehend als Polymerisationsgrad bezeichnet) des modifizierten PVA beträgt 100 bis 8000, und stärker bevorzugt 300 bis 3000. Wenn der Polymerisationsgrad weniger als 100 beträgt, kann der modifizierte PVA nicht richtig als Schutzkolloid wirken, während wenn der Polymerisationsgrad mehr als 8000 beträgt, es schwierig wird, den modifizierten PVA in industriellem Maßstab herzustellen.

Beim Erhalt der wässrigen Emulsion gemäß der vorliegenden Erfindung spielt die Grenzflächenaktivität des als Dispergiermittel zu verwendenden modifizierten PVA eine wichtige Rolle, und so muß die Oberflächenspannung einer wässrigen Lösung des modifizierten PVA mit 1 Gew.% (20 °C) 52 bis $61 \cdot 10^{-5}$ N/cm (52 bis 61 dyn/cm) betragen. Falls die Oberflächenspannung mehr als $61 \cdot 10^{-5}$ N/cm (61 dyn/cm) beträgt, nimmt die Grenzflächenaktivität ab und der entstandenen Emulsion fehlt es an Stabilität. Falls die Oberflächenspannung weniger als $52 \cdot 10^{-5}$ N/cm (52 dyn/cm) beträgt, wird die Grenzflächenaktivität übermäßig hoch, was es unmöglich macht, eine Emulsion mit gutem Fließvermögen zu erhalten.

Der vorstehend erwähnte modifizierte PVA wird als Dispergiermittel für die erfindungsgemäße wässrige Emulsion verwendet, und herkömmliche anionische, nicht-ionische oder kationische grenzflächenaktive Mittel, PVA und Hydroxyethylcellulose können in Kombination verwendet werden, solange die Wirkung der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigt wird.

Der erfindungsgemäße modifizierte PVA wird durch Hydrolyse eines Copolymers von Vinylester und Ethylen erhalten. Beispiele für den Vinylester schließen Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylpivalat ein, aber Vinylacetat wird bevorzugt.

Der erfindungsgemäße modifizierte PVA kann ein Copolymer eines ethylenisch ungesättigten Monomers sein, solange die Wirkung der vorliegenden Erfindung nicht beeinträchtigt wird. Beispiele für ein solches ethylenisch ungesättigtes Monomer schließen Acrylsäure, Methacrylsäure, (wasserfreie) Phthalsäure, (wasserfreie) Maleinsäure, (wasserfreie) Itaconsäure, Acrylnitril, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid, Trimethyl-(3-acrylamid-3-dimethyl-

propyl)ammoniumchlorid, Acrylamid-2-methylpropansulfonat und dessen Natriumsalz, Ethylvinylether, Butylvinylether, N-Vinylpyrrolidon, Vinylchlorid, Vinylbromid, Vinylfluorid, Vinylidenchlorid, Vinylidenfluorid, Tetrafluorethylen, Natriumvinylsulfonat und Natriumarylsulfonat ein.

Es ist auch möglich, einen endgruppenmodifizierten PVA zu verwenden, der durch Copolymerisation eines Vinylestermonomers mit Ethylen in Gegenwart einer Thiolverbindung, wie Thiolessigsäure und Mercaptopropionsäure, und nachfolgende Hydrolyse erhalten wird.

Gemäß der vorliegenden Erfindung wird die Modifikation des PVA am stärksten bevorzugt unter Verwendung von lediglich Ethylen erzielt. Falls der erfindungsgemäße modifizierte PVA unter Verwendung von anderen Comonomeren als Ethylen weiter modifiziert werden soll, wird bevorzugt, daß der Gehalt an Comonomer weniger als 1 Mol%, stärker bevorzugt weniger als 0,5 Mol% und noch stärker bevorzugt weniger als 0,1 Mol% beträgt.

Verschiedene Typen von Polymeren können als ethylenisch ungesättigtes Monomer als erfindungsgemäßes Dispersoid verwendet werden. Bevorzugte Beispiele für das ethylenisch ungesättigte Monomer als Ausgangsmaterial für das Polymerdispersoid schließen Olefine, wie Ethylen, Propylen und Isobutylen; halogenierte Olefine, wie Vinylchlorid, Vinylfluorid, Vinylidenchlorid und Vinylidenfluorid; Vinylester, wie Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylversat; Acrylsäureester, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Dodecylacrylat und 2-Hydroxyethylacrylat; Methacrylsäureester, wie Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Dodecylmethacrylat und 2-Hydroxyethylmethacrylat; Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat und deren quaternäre Verbindungen; Acrylamidmonomere, wie Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, Acrylamid-2-methylpropansulfonat und Natriumsalze davon; Styrolmonomere, wie Styrol, α -Methylstyrol, p-Styrolsulfonat und Natrium- oder Kaliumsalze davon; N-Vinylpyrrolidon; und Dienmonomere, wie Butadien, Isopren und Chloropren, ein. Diese Monomere können allein oder in Kombination von 2 oder mehr davon verwendet werden.

Unter den vorstehend aufgeführten ethylenisch ungesättigten Monomeren werden Vinylester, (Meth)acrylsäureester sowie Styrol- und Dienmonomere bevorzugt, insbesondere allein verwendete Vinylester und Kombinationen von Ethylen und Vinylester sowie von Vinylester und (Meth)acrylsäureester.

Wenn die Brookfield-Viskosität bei 30 °C und 20 Upm ($\eta_{20\text{Upm}}$) auf 5000 bis 10000 mPa·s eingestellt wird, beträgt das Verhältnis ($\eta_{2\text{Upm}}/\eta_{20\text{Upm}}$) von Brookfield-Viskosität bei 30 °C und 2 Upm ($\eta_{2\text{Upm}}$) zur Brookfield-Viskosität bei 30 °C und 20 Upm ($\eta_{20\text{Upm}}$) 1 bis 1,8 (vorzugsweise 1 bis 1,4 und stärker bevorzugt 1 bis 1,3). Wenn das Verhältnis ($\eta_{2\text{Upm}}/$

$\eta_{20\text{Upm}}$) (nachstehend als Strukturviskosität bezeichnet) größer als 1,8 ist, kann das Beschichtungsgewicht übermäßig fluktuieren, wenn sich die Geschwindigkeit beim Auftragen der Emulsion verändert, was zu verminderter Wasserbeständigkeit der Beschichtung führt. Es wird angemerkt, daß der Wert der Strukturviskosität im wesentlichen einheitlich ist, wenn die Brookfield-Viskosität im Bereich von 5000 bis 10000 mPa·s liegt. Für die vorliegende Erfindung ist es deshalb ausreichend, daß der Wert wenigstens an einem Punkt innerhalb des Viskositätsbereichs 1 bis 1,8 beträgt.

Das folgende Verfahren kann angewendet werden, um die Brookfield-Viskosität bei 30 °C und 20 Upm ($\eta_{20\text{Upm}}$) einzustellen, daß sie in den Bereich von 5000 bis 10000 mPa·s fällt, um die Strukturviskosität der erfindungsgemäßen wässrigen Emulsion zu messen.

- (1) Wenn die wässrige Emulsion eine hohe Viskosität hat: Wasser wird zugegeben, um die wässrige Emulsion zu verdünnen, während ihre Konzentration und Viskosität gemessen werden. Die Viskosität relativ zur Konzentration wird bestimmt, und die Viskosität wird auf ein gewünschtes Niveau eingestellt.
- (2) Wenn die wässrige Emulsion eine niedrige Viskosität hat: Die wässrige Emulsion wird in einem Verdampfer mit vermindertem Druck eingeeengt, während ihre Konzentration und Viskosität gemessen werden. Die Viskosität relativ zur Konzentration wird bestimmt, und die Viskosität wird auf ein gewünschtes Niveau eingestellt.

Die Brookfield-Viskosität bei 30 °C und 20 Upm von 5000 bis 10000 mPa·s, die in der vorliegenden Erfindung angegeben wird, ist ein Standardwert für wässrige Emulsionen, die in industriellem Maßstab eingesetzt werden.

Die Konzentration des Feststoffgehalts in der wässrigen Emulsion beträgt üblicherweise 40 bis 60 Gew. % (vorzugsweise 45 bis 55 Gew. %), und der Teilchendurchmesser des Dispersoids beträgt 0,01 bis 5 μm (vorzugsweise 0,1 bis 3 μm).

Die erfindungsgemäße wässrige Emulsion kann durch Emulsionspolymerisation des ethylenisch ungesättigten Monomers unter Verwendung des modifizierten PVA als Dispergiermittel erhalten werden, wobei das Polymerisationsverfahren die Schritte der Zugabe des ethylenisch ungesättigten Monomers entweder chargenweise oder kontinuierlich (vorzugsweise kontinuierlich) in Gegenwart eines bekannten Polymerisationsstarters einschließt. Es ist auch möglich, das ethylenisch ungesättigte Monomer vorher unter Verwendung einer wässrigen Lösung des modifizierten PVA wie in der vorliegenden Erfindung zu emulgieren und dann die entstandene Emulsion kontinuierlich zum Polymerisationssystem zuzugeben.

Es gibt keine bestimmte Grenze für die Menge an als Dispergiermittel zu verwendendem modifizierten PVA, jedoch beträgt sie vorzugsweise 1 bis 30 Gewichtsteile und stärker bevorzugt 2 bis 20 Gewichtsteile je 100 Gewichtsteilen des ethylenisch ungesättigten Monomers.

10.11.98

6

Wenn die Menge an modifiziertem PVA außerhalb des Bereichs von 1 bis 30 Gewichtsteilen liegt, verschlechtert sich die Polymerisationsstabilität, und die anfängliche Haftfestigkeit und wasserbeständige Hafteigenschaft können sich verschlechtern.

Obwohl die erfindungsgemäße wässrige Emulsion so, wie sie ist, verwendet werden kann, können verschiedene Typen von Emulsionen nach dem Stand der Technik in Kombination mit der erfindungsgemäßen Emulsion verwendet werden, um den Erfordernissen zu genügen, solange sie nicht die Wirkung der vorliegenden Erfindung beeinträchtigen.

Es folgt nun eine Erklärung bezüglich der Klebstoffe, für die die erfindungsgemäße wässrige Emulsion am besten geeignet ist.

Der erfindungsgemäße Klebstoff umfaßt grundsätzlich die vorstehend erwähnte wässrige Emulsion, aber verschiedene Zusatzstoffe, die üblicherweise für Klebstoffe verwendet werden, können in geeigneter Weise kombiniert werden, um die Trocknungs- und Abbindeleistungen, Viskosität und Filmbildungseigenschaft einzustellen. Beispiele für eine solche Zugabe schließen verschiedene organische Lösungsmittel, wie Toluol, Tetrachlorethylen, Dichlorbenzol und Trichlorbenzol; wasserlösliche Polymere, wie Stärke, modifizierte Stärke, oxidierte Stärke, Natriumalginat, Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, Hydroxymethylcellulose und Copolymere von Maleinsäureanhydrid und Isobuten, von Maleinsäureanhydrid und Styrol und von Maleinsäureanhydrid und Methylvinylether; sowie wärmehärtbare Harze, die üblicherweise als Klebstoff verwendet werden, wie Harnstoff-Formalin-Harz, Harnstoff-Melamin-Harz und Phenol-Formalin-Harz, ein.

Verschiedene andere Zusatzstoffe können auch geeigneterweise im erfindungsgemäßen Klebstoff verwendet werden. Sie schließen sowohl Füllstoffe, wie Ton, Kaolin, Talkum, Calciumcarbonat und Holzmehl; Streckmittel, wie Mehl; Reaktionsbeschleuniger, wie Borsäure und Aluminiumsulfat; Pigmente, wie Titanoxid, als auch Schaumbildungshemmer, Dispergiermittel, Gefrierschutzmittel, Konservierungsmittel und Rostschutzmittel ein.

Die erfindungsgemäße wässrige Emulsion ist in der Strukturviskosität (Fließvermögen und Eigenschaft beim Hochgeschwindigkeits-Auftragen) sowie der Wasserbeständigkeit und Niedertemperaturstabilität der Beschichtung ausgezeichnet. Sie bietet einen weiten Anwendungsbereich als Klebstoff für Papier, Holzarbeiten und Kunststoffe; Bindemittel für imprägniertes Papier und Faservliesprodukte; Zumischungen und Bindemittel für Mörtel sowie bei der Papier- und Faserverarbeitung.

Beispiele

Die vorliegende Erfindung wird nun ausführlicher mittels Beispielen und Vergleichsbeispielen erläutert. Falls nicht anders angegeben, bedeuten die Ausdrücke „Teil“ und „%“, die in

10.11.99

7

der folgenden Beschreibung verwendet werden, einen auf das Gewicht bezogenen Wert. Die Strukturviskosität (Eigenschaft beim Hochgeschwindigkeits-Auftragen, von der Schergeschwindigkeit abhängige Emulsionsviskosität), wasserbeständige Hafteigenschaft und Nieder-temperaturstabilität der erhaltenen Emulsion wurden gemäß den nachstehend beschriebenen Verfahren bewertet.

(1) Strukturviskosität

Die Brookfield-Viskosität bei 30 °C und 20 Upm wurde eingestellt, daß sie in den Bereich von 5000 bis 10000 mPa·s fiel, indem Wasser zur Emulsion zugegeben wurde, wenn die Viskosität hoch war, oder in einer anderen Ausführungsform indem die Emulsion in einem Verdampfer mit vermindertem Druck eingeeengt wurde, wenn die Viskosität niedrig war.

Die Werte der Brookfield-Viskosität bei 30 °C und 2 Upm ($\eta_{2\text{Upm}}$) und bei 30 °C und 20 Upm ($\eta_{20\text{Upm}}$) wurden mittels eines Brookfield-Viskosimeters gemessen. Der Wert für die Strukturviskosität wurde nach der folgenden Gleichung erhalten.

Wert für die Strukturviskosität der wässrigen Emulsion = $\eta_{2\text{Upm}}/\eta_{20\text{Upm}}$

Emulsionen mit einem Wert für die Strukturviskosität ($\eta_{2\text{Upm}}/\eta_{20\text{Upm}}$) von 1 bis 1,8 sind in der Auftrageigenschaft ausgezeichnet und erleichtern das Hochgeschwindigkeitsauftragen.

(2) Wasserbeständige Hafteigenschaft

Eine Zusammensetzung wurde hergestellt, indem 10 Teile Dibutylphthalat in die wässrige Emulsion aus 100 Teilen ihres Feststoffgehalts eingemischt wurden. Die Zusammensetzung wurde unter Verwendung einer Vorstreichmaschine auf ein Blatt Kaschierpapier in einer Menge von 50 g/m² (Auftragmenge im nassen Zustand) aufgetragen. Das Kaschierpapier wurde mit einem weiteren Blatt der gleichen Papiersorte verklebt, sanft mit einer Handwalze zur Haftung gepresst und 24 Stunden bei 20 °C und der relativen Luftfeuchtigkeit (RF) von 65% zum Aushärten stehen gelassen, wodurch ein Prüfstück erhalten wurde.

Das Prüfstück wurde 24 Stunden in Wasser von 30 °C eingetaucht und anschließend gemäß dem Winkelschälverfahren abgezogen. Die wasserbeständige Hafteigenschaft wurde durch Betrachtung der abgezogenen Oberfläche bewertet.

Das Ergebnis wird durch die folgenden Zeichen angegeben:

- ⊙ : Bei mehr als 75% der Haftfläche war das Kaschierpapier gebrochen
- : Bei 20 bis 50% der Haftfläche war das Kaschierpapier gebrochen
- △ : Lediglich Schichtentrennung an der Haftschrift wurde beobachtet
- × : Spontanes Abblättern (Abblättern trat ohne jegliche Belastung auf)

(3) Niedertemperaturstabilität

Die Viskosität der wässrigen Emulsion wurde auf das Niveau eingestellt, das zur Messung der Strukturviskosität verwendet wurde. Die Emulsion wurde in ein 100-ml-Probenglas gefüllt und einen Tag bei 0 °C stehen gelassen. Die Viskosität (η_{0°) der Emulsion, nachdem sie einen Tag bei 0 °C stehen gelassen wurde, wurde gemessen, und ihr Verhältnis zur Viskosität (η_{30°) bei 30 °C, bevor sie bei 0 °C stehen gelassen wurde, wurde berechnet; das Viskositätszunahmeverhältnis bei niedriger Temperatur = $\eta_{0^\circ}/\eta_{30^\circ}$. Die Messung wurde bei 0 °C und 20 Upm sowie 30 °C und 20 Upm unter Verwendung eines Brookfield-Viskosimeters durchgeführt.

Das Ergebnis wird durch die folgenden Zeichen angegeben:

⊙ : $\eta_{0^\circ}/\eta_{30^\circ} = 5,5$ bis 6,4

○ : $\eta_{0^\circ}/\eta_{30^\circ} = 7$ bis 10

△ : $\eta_{0^\circ}/\eta_{30^\circ} = 11$ bis 19

× : $\eta_{0^\circ}/\eta_{30^\circ} \geq 20$

(4) Oberflächenspannung

Eine 1%ige wässrige Lösung des modifizierten PVA wurde hergestellt und 60 Minuten bei 20 °C stehen gelassen, und die Oberflächenspannung wurde nach dem Wilhelmy-Verfahren (das Plattenverfahren) gemessen.

Beispiel 1

(Herstellung von mit Ethylen modifiziertem PVA)

In ein 100-l-Hochdruckreaktionsgefäß, das mit einem Rührer, Einlaßöffnungen für Stickstoff, Ethylen und einen Starter versehen war, wurden 50 kg Vinylacetat und 9,2 kg Methanol eingefüllt, und das System wurde auf 60 °C erhitzt. Die Reaktion wurde durchgeführt, nachdem 30 Minuten lang Stickstoff durchgeperlt worden war. Dann wurde mit Ethylen befüllt, bis der Druck im Reaktionsgefäß 6 kg/cm² erreichte. Eine Lösung wurde hergestellt, die 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril) in einer Konzentration von 1,4 g/l als Starter enthielt, durch die Stickstoff geperlt wurde. Nachdem die Innentemperatur des Gefäßes auf 60 °C eingestellt war, wurden 56 ml Starterlösung eingefüllt, um die Polymerisation zu starten. Während des Polymerisationsverfahrens wurde Ethylen eingeleitet, um den Druck im Gefäß bei 6 kg/cm² und die Polymerisationstemperatur bei 60 °C zu halten. Die Starterlösung wurde dem System kontinuierlich mit einer Geschwindigkeit von 180 ml/h zugeführt. Die Polymerisation wurde nach 6 Stunden, als die Umwandlung 40% erreichte, unterbrochen, indem das System abgekühlt

wurde. Das Reaktionsgefäß wurde auf Normaldruck eingestellt, wodurch Ethylen abgelassen wurde. Stickstoff wurde in das System eingeblasen, um das Ethylen vollständig zu entfernen. Unter vermindertem Druck wurde unumgesetztes Vinylacetatmonomer entfernt, wodurch eine methanolische Lösung erhalten wurde. Zur methanolischen Lösung des modifizierten Polyvinylesters (PVAc), die auf 20% eingestellt war, wurde eine methanolische NaOH-Lösung (Konzentration 10%) im Molverhältnis von 0,05 gegeben, um Hydrolyse zu bewirken. Der Hydrolysegrad des entstandenen modifizierten PVA betrug 98 Mol%. Die Oberflächenspannung der 1%igen wässrigen Lösung des modifizierten PVA wurde bei 20 °C zu $57,9 \cdot 10^{-5}$ N/cm (57,9 dyn/cm) bestimmt.

Eine methanolische Lösung des modifizierten PVAc, die erhalten wurde, indem unumgesetztes Vinylacetatmonomer entfernt wurde, wurde mittels n-Hexan ausgefällt und dann mit Aceton zum Umfällen-Reinigen aufgelöst. Die Vorgehensweise wurde dreimal wiederholt. Gereinigtes modifiziertes PVAc wurde dann durch Trocknung bei 60 °C unter vermindertem Druck erhalten. Der Ethyleneinheitengehalt betrug 5,5 Mol%, wenn er basierend auf dem Alkaliverbrauch des modifizierten PVAc gemessen wurde. Die methanolische Lösung des modifizierten PVAc wurde bei einem Alkalimolverhältnis von 0,2 hydrolysiert, mit Methanol 3 Tage in einem Soxhletapparat extrahiert und getrocknet, wodurch gereinigtes modifiziertes PVA erhalten wurde. Der Polymerisationsgrad des modifizierten PVA betrug 1400, wenn er gemäß JIS-K6726 gemessen wurde. Der Schmelzpunkt des modifizierten PVA war 224 °C.

(Emulsionspolymerisation von Vinylacetat)

In ein emailliertes 5-l-Polymerisationsgefäß, das mit einem Rückflußkühler, einem Tropftrichter, einem Thermometer und einem Stickstoffeinlaß versehen war, wurden 1400 g ionenausgetauschtes Wasser und 225 g mit Ethylen modifizierter PVA (Polymerisationsgrad: 1400; Hydrolysegrad: 98,0 Mol%; Ethyleneinheitengehalt: 5,5 Mol%) eingefüllt, und das entstandene Gemisch wurde bei 95 °C vollständig aufgelöst. Die wässrige Lösung des modifizierten PVA wurde abgekühlt und auf pH 4 eingestellt, 0,05 g Eisenchlorid wurden zugegeben, Stickstoff wurde durchgeperlt, unter Rühren mit 140 Upm wurden 350 g Vinylacetat eingefüllt, und dann wurde auf 60 °C erhitzt. Während der Polymerisation wurden kontinuierlich eine wässrige Lösung von 0,7% Wasserstoffperoxid bzw. eine wässrige Lösung von 6% Rongalit® mit 15 ml/h bzw. 10 ml/h bei einer Temperatur zwischen 70 und 80 °C zugegeben. 30 Minuten nach dem Start der Polymerisation wurden über 3 Stunden kontinuierlich 1400 g Vinylacetat zugegeben. Nach dem Ende der Zugabe wurde die Innentemperatur des Systems 1 Stunde bei 80 °C gehalten, um die Polymerisation zu vervollständigen. Eine stabile wässrige Emulsion von Polyvinylacetat mit einer Feststoffkonzentration von 50,4% und einer Viskosität von 23000 mPa·s

10.11.98

10

wurde erhalten. Die Viskosität der wässrigen Lösung bei 30 °C und 20 Upm wurde eingestellt, daß sie in den Bereich von 5000 bis 10000 mPa·s fiel, und der Wert der Strukturviskosität und die Niedertemperaturstabilität wurden bewertet.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 gezeigt.

Beispiele 2 bis 8

Die Emulsionspolymerisation von Vinylacetat wurde in gleicher Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, durchgeführt, ausgenommen daß das Dispergiermittel und die Polymerisationsbedingungen, die in Tabelle 1 aufgeführt sind, eingesetzt wurden. Die entstandene wässrige Emulsion wurde bewertet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 1 und 2 gezeigt.

Beispiel 9

In ein emailliertes 1-l-Polymerisationsgefäß, das mit einem Rückflußkühler, einem Tropftrichter, einem Thermometer und einem Stickstoffeinlaß versehen war, wurden 400 g ionenausgetauschtes Wasser und 40 g mit Ethylen modifizierter PVA (Polymerisationsgrad: 1400; Hydrolysegrad: 98,5 Mol%; Ethyleneinheitengehalt: 4,5 Mol%) eingefüllt, und das entstandene Gemisch wurde bei 95 °C vollständig aufgelöst. Die wässrige Lösung des modifizierten PVA wurde abgekühlt, Stickstoff wurde durchgeperlt, unter Rühren mit 140 Upm wurden 40 g Vinylacetat eingefüllt, und dann wurde auf 60 °C erhitzt. Die Polymerisation wurde in Gegenwart eines Redoxstarters aus Wasserstoffperoxid und Weinsäure gestartet. 15 Minuten nach dem Start der Polymerisation wurden über 3 Stunden kontinuierlich 360 g Vinylacetat zugegeben, um die Polymerisation zu vervollständigen. Eine stabile wässrige Emulsion von Polyvinylacetat mit einer Feststoffkonzentration von 50,4% und einer Viskosität von 4500 mPa·s wurde erhalten. Die Ergebnisse der Bewertung sind in den Tabellen 1 und 2 gezeigt.

Beispiel 10

21 g mit Ethylen modifizierter PVA (Polymerisationsgrad: 1750; Hydrolysegrad: 98,7 Mol%; Ethyleneinheitengehalt: 3,0 Mol%) wurden in 290 g ionenausgetauschtem Wasser durch Erhitzen gelöst. Das Gemisch wurde in einen Hochdruckautoklaven, der mit einem Stickstoffeinlaß und einem Thermometer versehen war, eingefüllt. Nachdem es mit verdünnter Schwefelsäure auf pH 4 eingestellt worden war, wurden 300 g Vinylacetat zum System gegeben. Der Ethylen-Druck wurde auf 45,1 bar (45 kg/cm² Überdruck) angehoben (copolymerisierte Ethylenmenge entspricht 60 g). Nachdem die Temperatur auf 60 °C erhöht worden war, wurde die Polymerisation unter Verwendung eines Redoxstarters aus Wasserstoffperoxid und Rongalit® ge-

startet. Nach 2 Stunden, als die Konzentration des restlichen Vinylacetats 0,6% erreicht hatte, wurde die Polymerisation beendet. Eine stabile wässrige Emulsion, umfassend ein Copolymer aus Ethylen und Vinylacetat, mit einer Feststoffkonzentration von 52,6% und einer Viskosität von 6300 mPa·s wurde erhalten. Die Ergebnisse der Bewertung der wässrigen Emulsion sind in den Tabellen 1 und 2 gezeigt.

Beispiel 11

In ein gläsernes 1-l-Polymerisationsgefäß, das mit einem Rückflußkühler, einem Tropftrichter, einem Thermometer und einem Stickstoffeinlaß versehen war, wurden 400 g ionenaustauschtes Wasser und 36 g mit Ethylen modifizierter PVA (Polymerisationsgrad: 1000; Hydrolysegrad: 95,0 Mol%; Ethylengehalt: 6,0 Mol%) eingefüllt, das entstandene Gemisch wurde bei 95 °C vollständig aufgelöst. Diese wässrige Lösung des modifizierten PVA wurde anschließend abgekühlt und Stickstoff wurde durchgeperlt, bevor 32 g Vinylacetat und 8 g n-Butylacrylat eingefüllt wurden. Das System wurde auf 70 °C erhitzt, und unter Verwendung von Kaliumpersulfat als Starter wurde die Polymerisation gestartet. Nachdem die Wärmeentwicklung auf Grund der Polymerisation bestätigt worden war, wurden über 3 Stunden kontinuierlich 288 g Vinylacetat und 72 g n-Butylacrylat zugegeben, um die Polymerisation zu vervollständigen. Eine stabile wässrige Emulsion eines Copolymers, umfassend Vinylacetat und n-Butylacrylat, mit einer Feststoffkonzentration von 50,5% und einer Viskosität von 2000 mPa·s wurde erhalten.

Vergleichsbeispiele 1 bis 12

Die Emulsionspolymerisation wurde in gleicher Weise, wie in Beispiel 1 beschrieben, durchgeführt, ausgenommen daß das Dispergiermittel und die Polymerisationsbedingungen, die in Tabelle 3 aufgeführt sind, eingesetzt wurden. Die entstandenen wässrigen Emulsionen wurden bewertet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3 und 4 gezeigt.

Beispiele 9A bis 11A

Unter Verwendung der nachstehend beschriebenen Verfahren wurden in den Beispielen 9A bis 11A die jeweils in den Beispielen 9 bis 11 erhaltenen wässrigen Emulsionen auf ihre Leistungsfähigkeit als Klebstoff für Papier, Holzarbeiten und Kunststoffe bewertet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 5 bis 7 gezeigt.

10.11.98

12

(1) Leistungsfähigkeit als Papierklebstoff

Unter Verwendung einer Vorstreichmaschine wurden 20 g/m² (Naßgewicht der Auftragung) jedes Klebstoffs auf ein Blatt Kraftpapier aufgetragen und mit einem weiteren Blatt Papier der gleichen Sorte verklebt. Die Prüfstücke wurden hergestellt, indem die verbundenen Papierblätter mit einer Handwalze leicht zur Haftung gepreßt wurden und dieselben 24 Stunden bei 20 °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit (RF) von 65% gehärtet wurden.

* Wasserbeständigkeitstest (Kochtest):

Das Prüfstück wurde in 25 mm breite Streifen geschnitten. Teile der Papierblätter, auf die kein Klebstoff aufgetragen war, öffneten sich. Ein Ende eines der Blätter wurde befestigt, und an ein Ende des anderen Blatts wurde ein Gewicht von 10 g angebracht. Das Prüfstück wurde 10 Minuten in kochendes Wasser eingetaucht, und die abgezogene Länge des Papierblatts wurde gemessen.

(2) Leistungsfähigkeit als Klebstoff für Holzarbeiten

Das Prüfstück wurde hergestellt, indem Holzplatten (Birke) unter den folgenden Bedingungen verbunden wurden, um die Leistungsfähigkeit als Holzklebstoff zu bewerten.

[Verbindebedingungen]

Verwendetes Material: Birke – Birke (gerade Maserung), Wassergehalt 8%
Aufgetragene Menge: 150 g/m² (auf beide Oberflächen aufgetragen)
Offenzeit: 1 Minute
Pressung: 20 °C, 24 Stunden, 10 kg/cm²

[Meßbedingungen]

Druckscherfestigkeitsprüfung gemäß JIS K-6852

* Festigkeit im Normalzustand:

Das Prüfstück wurde 7 Tage bei 20 °C gehärtet und dann gemäß JIS K-6852 geprüft.

* Festigkeit nach Eintauchen in Wasser:

Die Prüfstücke wurden 7 Tage bei 20 °C gehärtet, 3 Stunden in Wasser bei 20 °C eingetaucht und noch naß geprüft.

* Festigkeit nach Eintauchen in heißes Wasser:

Das Prüfstück wurde 7 Tage bei 20 °C gehärtet, 3 Stunden in heißes Wasser bei 60 °C eingetaucht, bei 20 °C in Wasser abgekühlt und dann naß geprüft.

10.11.99

13

(3) Leistungsfähigkeit als Kunststoffklebstoff

Das Prüfstück wurde hergestellt, indem ein Blatt Papier mit einem Blatt einer Folie aus Polypropylen (PP) verbunden und unter den folgenden Bedingungen geprüft wurde.

[Haftungsbedingungen]

- Verwendetes Material: Kraftpapier – Folie aus gerecktem Polypropylen (OPP, 20 µm)
- Aufgetragene Menge: 30 g/m²
- Offenzeit: 0 Minuten
- Pressung: Leicht angepreßt mittels einer Gummiwalze

[Meßbedingungen]

* Festigkeit im Normalzustand:

Das Prüfstück wurde 7 Tage bei 20 °C gehärtet, von Hand abgezogen und betrachtet.

* Wasserbeständigkeit:

Das Prüfstück wurde 7 Tage bei 20 °C gehärtet, 24 Stunden in Wasser bei 20 °C eingetaucht, von Hand abgezogen und geprüft.

Tabelle 1

PVA	Dispergiermittel				Emulsionspolymerisation			
	EEG ¹⁾ (Mol%)	HG ²⁾ (Mol%)	PG ³⁾	Oberflächen- spannung (dyn/cm; 10 ⁻⁵ N/cm)	PVA- Menge ⁴⁾ (%)	Pol.-d. ⁵⁾ (h)	Konz. ⁶⁾ (%)	Viskosität ⁷⁾ $\eta_{20\text{Upm}}$ (mPa·s)
Beispiel 1	5,5	99,9	1400	57,9	13	4,5	50,4	23000
Beispiel 2	7,1	95,4	1700	52,1	10	4,5	50,1	36800
Beispiel 3	8,8	99,2	1400	59,9	10	4,5	50,2	17600
Beispiel 4	3,0	97,0	1700	57,3	10	4,5	49,7	27900
Beispiel 5	4,5	98,5	500	58,1	13	4,0	52,0	15700
Beispiel 6	3,0	99,1	2000	60,5	9	4,5	48,1	11500
Beispiel 7	8,4	97,5	780	53,6	13	4,5	51,2	14800
Beispiel 8	2,3	98,0	1200	59,2	13	4,5	50,8	23000
Beispiel 9	4,5	98,5	1400	59,9	10	3,3	50,4	4500
Beispiel 10	3,0	98,7	1750	60,3	6	2,0	52,6	6300
Beispiel 11	6,0	95,0	1000	52,2	9	3,0	50,0	2000

¹⁾ EEG: Ethyleneinheitengehalt²⁾ HG: Hydrolysegrad³⁾ PG: Polymerisationsgrad⁴⁾ PVA-Menge: Menge an als Dispergiermittel verwendetem PVA⁵⁾ Pol.-d.: Polymerisationsdauer⁶⁾ Konz.: Feststoffkonzentration⁷⁾ Viskosität: Brookfield-Viskosität bei 30 °C und 20 Upm

Tabelle 2

	Emulsionsviskosität nach Einstellung (mPa·s)				Emulsionsleistungsfähigkeit	
	30 °C, 2 Upm ($\eta_{20\text{Upm}}$)	30 °C, 20 Upm ($\eta_{20\text{Upm}}$, η_{30°)	0 °C, 20 Upm (η_{0°)	Wert der Struk- turviskosität ($\eta_{20\text{Upm}}/\eta_{20\text{Upm}}$)	Wasserbe- ständige Haft- eigenschaften	Niedertemperatur- stabilität
Beispiel 1	8400	7600	45000	1,11	⊙	⊙
Beispiel 2	10600	8700	48600	1,22	⊙	⊙
Beispiel 3	6600	6400	41000	1,03	⊙	⊙
Beispiel 4	9800	7400	45100	1,32	⊙	⊙
Beispiel 5	8100	6900	43500	1,17	⊙	⊙
Beispiel 6	8600	8000	51200	1,08	⊙	⊙
Beispiel 7	7700	7100	41200	1,08	⊙	⊙
Beispiel 8	9600	7500	45000	1,28	⊙	⊙
Beispiel 9	6900	5800	35400	1,19	⊙	⊙
Beispiel 10	7300	6300	39700	1,16	⊙	⊙
Beispiel 11	9000	6100	33600	1,48	⊙	⊙

Tabelle 3

Dispergiermittel					Emulsionspolymerisation				
PVA	EEG ¹⁾ (Mol%)	HG ²⁾ (Mol%)	PG ³⁾	Oberflächen- spannung (dyn/cm; 10 ⁻⁵ N/cm)	PVA- Menge ⁴⁾ (%)	Pol.-d. ⁵⁾ (h)	Konz. ⁶⁾ (%)	Viskosität ⁷⁾ η_{20} Upm (mPa·s)	
Vgl.-Bsp. 1	PVA-12	0	98,5	1400	62,3	13	4,5	50,3	27100
Vgl.-Bsp. 2	PVA-13	0	97,8	1700	61,4	10	4,5	50,0	28200
Vgl.-Bsp. 3	PVA-14	0	96,3	1400	57,4	10	4,5	50,2	30100
Vgl.-Bsp. 4	PVA-15	0	88,1	1400	47,2	10	4,5	49,7	39300
Vgl.-Bsp. 5	PVA-16	7,2	90,0	1200	42,8	10	4,0	48,6	16400
Vgl.-Bsp. 6	PVA-17	10,0	85,0	500	38,0	10	4,5	48,1	13900
Vgl.-Bsp. 7	PVA-18	4,0	94,0	1700	51,6	10	4,5	50,2	38400
Vgl.-Bsp. 8	PVA-19	5,6	95,3	500	50,8	13	4,5	50,8	28100
Vgl.-Bsp. 9	PVA-20	8,7	95,0	1700	49,0 ⁹⁾	10	4,0	51,0	32700
Vgl.-Bsp. 10	PVA-21	9,8	98,8	1700	58,0 ⁹⁾	9	4,5	*	*
Vgl.-Bsp. 11	PVA-22	1,5	99,0	1700	61,6	10	4,5	50,2	13800
Vgl.-Bsp. 12	PVA-23 ⁸⁾	0	98,1	1400	60,1 ⁹⁾	10	4,5	47,6	19400

¹⁾ - ⁷⁾ Siehe Tabelle 1 für die Beschreibung der Abkürzungen.

⁸⁾ PVA-23: PVA, modifiziert mit 1 Mol% Sulfonsäure

⁹⁾ Da sich das Dispergiermittel nicht vollständig in Wasser auflöst, wurde die Messung durchgeführt, nachdem der ungelöste Teil entfernt worden war.

Tabelle 4

	Emulsionsviskosität nach Einstellung (mPa·s)				Emulsionsleistungsfähigkeit	
	30 °C, 2 Upm (η 2Upm)	30 °C, 20 Upm (η 20Upm, η 30°)	0 °C, 20 Upm (η 0°)	Wert der Struk- turviskosität (η 2Upm/ η 20Upm)	Wasserbe- ständige Haft- eigenschaften	Niedertemperatur- stabilität
Vgl.-Bsp. 1	9400	7700	229000	1,22	Δ	\times
Vgl.-Bsp. 2	10800	7400	109000	1,46	Δ	Δ
Vgl.-Bsp. 3	17800	8900	83700	2,00	Δ	Δ
Vgl.-Bsp. 4	25600	7500	45700	3,41	\times	\odot
Vgl.-Bsp. 5	17000	7100	43300	2,39	\times	\odot
Vgl.-Bsp. 6	21100	6900	40000	3,06	\times	\odot
Vgl.-Bsp. 7	17300	8100	48600	2,14	Δ	\odot
Vgl.-Bsp. 8	15400	7600	45600	2,03	Δ	\odot
Vgl.-Bsp. 9	13680	7200	44600	1,90	Δ	\odot
Vgl.-Bsp. 10	*	*	*	*	*	*
Vgl.-Bsp. 11	11600	7500	153000	1,55	Δ	\times
Vgl.-Bsp. 12	22100	8400	49100	2,63	\times	\odot

10.11.98

18

Tabelle 5

Leistungsfähigkeit als Papierklebstoff (Kochtest) (mm)	
Beispiel 9A	0
Beispiel 10A	0
Beispiel 11A	0

Tabelle 6

	Leistungsfähigkeit als Holzklebstoff (Haftfestigkeit) (kg/cm ²)		
	Normalzustand	Wasserbeständigkeit	Heißwasserbeständigkeit
Beispiel 9A	115 (40)	65 (15)	40 (5)
Beispiel 10A	95 (35)	60 (10)	45 (5)
Beispiel 11A	90 (30)	55 (15)	35 (5)

Die Zahl in Klammern gibt den prozentualen Anteil der Haftfläche an, wo das Holz brach.

Tabelle 7

	Leistungsfähigkeit als Kunststoffklebstoff	
	Normalzustand	Wasserbeständigkeit
Beispiel 9A	teilweise gerissen ¹⁾	teilweise gerissen ¹⁾
Beispiel 10A	teilweise gerissen ¹⁾	teilweise gerissen ¹⁾
Beispiel 11A	teilweise gerissen ¹⁾	teilweise gerissen ¹⁾

¹⁾ Das Kraftpapier war in einem gewissen Teil der Haftfläche gerissen.

10.11.98

19

EP-B-0 692 494
(95 10 4734.9)
KURARAY CO., LTD.
U. Z.: K 410 EP

Patentansprüche

1. Wässrige Emulsion, umfassend
ein Dispergiermittel aus einem modifizierten Polyvinylalkohol mit einem Ethyleneinheitsgehalt von 2 bis 9 Mol%, einem Hydrolysegrad von wenigstens 95 Mol%, einem Viskositätsmittel des Polymerisationsgrads von 100 bis 8000 und einer Oberflächenspannung einer 1 gew.%igen wässrigen Lösung des modifizierten PVA bei 20 °C von 52 bis $61 \cdot 10^{-5}$ N/cm (52 bis 61 dyn/cm),
ein Dispersoid eines Polymers eines ethylenisch ungesättigten Monomers und
ein Verhältnis ($\eta_{2\text{Upm}}/\eta_{20\text{Upm}}$) der Brookfield-Viskosität bei 30 °C und 2 Upm ($\eta_{2\text{Upm}}$) zur Brookfield-Viskosität bei 30 °C und 20 Upm ($\eta_{20\text{Upm}}$) von 1 bis 1,8, wenn die letztere Viskosität ($\eta_{20\text{Upm}}$) auf 5000 bis 10000 mPa·s eingestellt ist.
2. Klebstoff, umfassend eine wässrige Emulsion nach Anspruch 1.
3. Dispergiermittel für die Emulsionspolymerisation eines ethylenisch ungesättigten Monomers, umfassend einen modifizierten Polyvinylalkohol mit einem Ethyleneinheitsgehalt von 2 bis 9 Mol% und einem Hydrolysegrad von wenigstens 95 Mol%.

Ethyleneinheitsgehalt
2 bis 9 Mol%
Hydrolysegrad
wenigstens 95 Mol%
Polymerisationsgrad
100 bis 8000

bei 30 °C
ausgewaschen